

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日:
2002年7月11日(11.07.02)

PCT

(10) 国际公布号:
WO 02/53499 A1

- (51) 国际分类号⁷: C01B 39/54, B01J 29/85, C10G 47/18
- (21) 国际申请号: PCT/CN01/00010
- (22) 国际申请日: 2001年1月5日(05.01.01)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人(对除美国以外的所有指定国): 中国石油化工股份有限公司(CHINA PETROLEUM AND CHEMICAL CORPORATION) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区惠新东街甲6号, Beijing 100029 (CN)。中国石油化工股份有限公司石油化工科学研究院(RESEARCH INSTITUTE OF PETROLEUM PROCESSING SINOPEC) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路18号, Beijing 100083 (CN)。
- (72) 发明人;及
- (75) 发明人/申请人(仅对美国): 张凤美(ZHANG, Fengmei) [CN/CN]; 刘月明(LIU, Yueming) [CN/CN]; 舒兴田(SHU, Xingtian) [CN/CN]; 王卫东(WANG, Weidong) [CN/CN]; 秦凤明(QIN, Fengming) [CN/CN]; 中国北京市海淀区学院路18号, Beijing 100083 (CN)。
- (74) 代理人: 中国专利代理(香港)有限公司(CHINA PATENT AGENT (H.K.) LTD.); 中国香港特别行政区湾仔港湾道23号鹰君中心22字楼, Wanchal, Hong Kong Special Administrative Region (CN)。
- (81) 指定国(国家): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW
- (84) 指定国(地区): ARIPO专利(GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), 欧亚专利(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧洲专利(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI专利(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG)
- 本国际公布:
— 包括国际检索报告。

所引用双字母代码和其它缩写符号, 请参考刊登在每期PCT公报期刊起始的“代码及缩写符号简要说明”。

(54) Title: SAPO-11 MOLECULAR SIEVE, ITS SYNTHETIC METHOD AND A CATALYST CONTAINING THE MOLECULAR SIEVE

(54) 发明名称: SAPO-11 分子筛及其合成方法以及含该分子筛的催化剂

(57) Abstract: The present invention relates to an SAPO-11 silicoaluminophosphate molecular sieve, its preparation and a catalyst containing the molecular sieve. After being calcinated to remove templating agent, the molecular composition of said molecular sieve has a empirical formula in the anhydrous oxides form: $Al_2O_3 : yP_2O_5 : zSiO_2$, wherein the value of y is 0.60~1.20, the value of z is 0.05~1.3; and it characterized in that: the data of XRD of said calculated molecular sieves is as that showed in table 3, the crystalline structure of said calcinated molecular sieve is essentially the same as that of the synthesized molecular sieves which have not been subject to calcination to remove the templating agent. Said catalyst comprises 10~85 wt.% of SAPO-11 molecular sieve, 0.05~1.5 wt.% of Pd or Pt, with the balance of alumina. Comparing with the same catalyst of prior art, said catalyst has remarkably increased selectivity and product yield, when it is used in hydrocarbon isomerization.

(57) 摘要

一种 SAPO-11 磷酸硅铝分子筛及其制备方法以及含该分子筛的催化剂。所述的分子筛其焙烧脱除模板剂前的 X 射线衍射数据如表 1 所示, 其焙烧脱除模板剂后的摩尔组成用氧化物形式的无水化学式表示时为 $Al_2O_3 : yP_2O_5 : zSiO_2$, 其中 y 的值为 0.60~1.20, z 的值为 0.05~1.3; 其特征在于: 其焙烧脱除模板剂后的 X 射线衍射数据如表 3 所示, 焙烧脱除模板剂前与焙烧脱除模板剂后的分子筛的晶体结构基本相同。所述的催化剂由 10~85 重量%的所述的 SAPO-11 分子筛, 0.05~1.5 重量%的 Pd 或 Pt, 以及余量的氧化铝组成。所述的催化剂用于烃类氢异构化反应时, 与现有技术中的同类催化剂相比, 其异构化选择性和异构化产物收率明显提高。

WO 02/53499 A1

SAPO-11 分子筛及其合成方法以及含该分子筛的催化剂

发明领域

本发明涉及一种具有 AEL 型结构的磷酸硅铝分子筛 (SAPO-11) 及其合成方法, 以及含该分子筛的催化剂, 特别是烃类临氢异构化催化剂。

现有技术描述

磷酸铝分子筛是继硅酸铝分子筛之后, 由美国 UCC 公司在八十年代初开发的新一代分子筛 (U. S. Pat. 4, 310, 440), 该类分子筛的特点是 10 是其骨架由磷氧四面体和铝氧四面体交替连接而成, 由于分子筛骨架呈电中性, 因此没有阳离子交换性能和催化反应性能。

AEL 结构磷铝分子筛 ($\text{AlPO}_4\text{-11}$) 为磷酸铝分子筛的一员, 它属于正交晶系, 空间群为 $\text{Ima}2$, 晶胞常数为 $a=18.7\text{\AA}$, $b=13.4\text{\AA}$, $c=8.4\text{\AA}$, 其单维十员环孔道为 $3.9 \times 6.3\text{\AA}$, 其典型的 X 射线衍射 (XRD) 谱图 15 数据见表 1; 经过焙烧脱胺后, 仍为正交晶系, 但其晶体的对称性发生变化, 空间群转变为 $\text{Pna}2_1$, 晶胞常数为 $a=18.1\text{\AA}$, $b=13.8\text{\AA}$, $c=8.1\text{\AA}$, XRD 谱图与焙烧前有显著不同, 其典型的 XRD 谱图数据见表 2。

表 1

2θ	d	$100 \times I/I_0$
8.05-8.15	10.97-10.84	w-m
9.40-9.50	9.40-9.30	m
13.10-13.25	6.75-6.68	m
15.65-15.85	5.66-5.59	m
20.35-20.55	4.36-4.32	m
21.00-21.20	4.23-4.19	vs
22.10-22.25	4.02-3.99	m
22.50-22.90 (双峰)	3.95-3.88	m
23.10-23.35	3.85-3.81	m-s
*w-m: <20	m: 20-70	s: 70-90
		vs: 90-100

表 2

2θ	d	$100 \times I/I_0$
8.00-8.15	11.04-10.84	w-m
9.70-9.85	9.11-8.97	m
12.70-12.90	6.96-6.86	w-m
15.95-16.10	5.55-5.50	m
21.80-21.95	4.07-4.05	vs
22.05-22.15	4.03-4.01	m
22.35-22.50	3.97-3.95	m
23.25-23.55 (双峰)	3.82-3.77	m

* w-m: <20 m: 20-70 s: 70-90 vs: 90-100

- 5 在磷酸铝分子筛骨架中引入硅，则成为磷酸硅铝分子筛，即 SAPO 系列分子筛（美国 UCC 公司，U.S. Pat. NO. 4,440,871），其分子筛骨架由磷氧四面体、铝氧四面体和硅氧四面体构成，由于骨架带负电荷，骨架外有平衡阳离子存在，因此具有阳离子交换性能，当骨架外阳离子为 H^+ 时，分子筛具有酸性中心，因此具有酸性催化反应性能。
- 10 含硅的 AEL 结构磷酸铝分子筛（SAPO-11）具有与不含硅的 AEL（ $AlPO_4-11$ ）结构分子筛相同的结构和 XRD 谱图，但焙烧脱胺后，分子筛的结构有不同的状态。根据 U.S. Pat. NO. 4,440,871 报道的结果，合成所得 AEL 结构磷酸硅铝分子筛的典型的 XRD 谱图数据与表 1 结果相同；焙烧脱胺后，其 XRD 谱图数据由于采用的原料不同而有所不同，
- 15 以磷酸为磷源、以异丙醇铝为铝源、以发烟硅胶为硅源、以二正丙胺为模板剂合成得到的分子筛，经过焙烧脱胺后，XRD 谱图数据发生部分变化，出现 $2\theta=12.8、16.1、21.9^\circ$ 等衍射峰，而这些新出现的衍射峰正好与不含硅的 AEL（ $AlPO_4-11$ ）结构分子筛焙烧脱胺后的 XRD 谱图数据基本相同，说明用该方法合成所得到的分子筛经过焙烧脱胺后，晶体结构发生了部分变化；当以磷酸、异丙醇铝、硅溶胶和二正丙胺为原料时，合成所得分子筛经过焙烧脱胺后，XRD 谱图数据发生
- 20

显著变化, 在出现 $2\theta=9.85$ 、 12.8 、 16.1 、 21.95° 等衍射峰的同时, 焙烧前分子筛样品的 XRD 谱图数据中的 $2\theta=9.4$ 、 13.1 、 15.65 、 21.1° 等衍射峰则完全消失, 这与不含硅的 AEL (AlPO_4 -11) 结构分子筛焙烧脱胺后的 XRD 谱图数据相同。说明 AEL 结构分子筛焙烧脱胺后的结构因其组成和合成方法的不同而不同。

U. S. Pat. 4, 943, 424、U. S. Pat. 5, 208, 005 也公开了一种 AEL 结构分子筛 (SM-3) 及其合成方法, 其合成所得分子筛的 XRD 衍射数据与 U. S. Pat. NO. 4, 440, 871 公开的分子筛的 XRD 衍射数据基本相同, 但焙烧脱胺后, 分子筛的 XRD 衍射数据与不含硅的 AEL 结构分子筛焙烧脱胺后的 XRD 谱图数据完全相同, 说明该分子筛经过焙烧脱胺后其结构也发生了变化。这两篇专利强调的分子筛的另一特点为用该合成方法得到的分子筛其表面富硅。

关于 AEL 结构磷酸铝和磷酸硅铝分子筛的合成方法, U. S. Pat. NO. 4, 310, 440 所描述的合成方法是, 以磷酸为磷源、水合氧化铝 (拟薄水铝石) 为铝源、以二正丙胺或二异丙胺、乙基正丁基胺、二正丁胺、二正戊胺为模板剂, 合成过程为按 $1.0\text{R}:\text{P}_2\text{O}_5:\text{Al}_2\text{O}_3:40\text{H}_2\text{O}$ 剂量比, 将水合氧化铝加入磷酸水溶液中, 继续搅拌均匀后, 加入有机模板剂, 搅拌均匀后封入带有聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压釜中, 经过 200°C 晶化 24-48 小时后, 经过滤、水洗和烘干后得到分子筛产物。

在 U. S. Pat. NO. 4, 440, 871 提供的合成 AEL 结构磷酸硅铝分子筛的方法中, 所用的磷源为磷酸, 铝源为异丙醇铝或水合氧化铝, 硅源为发烟硅胶或硅溶胶, 模板剂为二正丙胺或二异丙胺, 当以异丙醇铝为铝源时, 首先将磷酸加入异丙醇铝与水的混合物中, 搅拌均匀后加入发烟硅胶, 搅拌后再加入二正丙胺, 继续搅拌均匀后封入带有聚四氟乙烯衬里的不锈钢高压釜中, 经过 150 - 200°C 晶化后, 得到分子筛; 当以水合氧化铝 (拟薄水铝石) 为铝源时, 则是将水合氧化铝加入磷酸水溶液中, 搅拌均匀后加入发烟硅胶与氢氧化四正丁基胺的混合物, 搅拌均匀后, 加入二正丙胺模板剂, 继续搅拌均匀后进行晶化, 得到分子筛产物; 当以异丙醇铝为铝源, 以硅溶胶为硅源时, 所得分

子筛经过焙烧脱胺后，分子筛的结构发生完全变化。值得指出的是，在上述专利提供的方法中，没有提到成胶温度的影响。

在 U. S. Pat. 4, 943, 424、U. S. Pat. 5, 208, 005 提供的 AEL 结构磷酸硅铝分子筛的合成方法中，以磷酸、异丙醇铝、发烟硅胶和二正丙胺为原料，在冰浴条件下，将异丙醇铝加入到磷酸水溶液中，混合均匀后，加入发烟硅胶或发烟硅胶与水的混合物，然后加入二正丙胺，经过混合或研磨后，装入聚四氟乙烯瓶并置入不锈钢容器中进行晶化，得到分子筛产物。该方法强调成胶后的 pH 值应调至 6.0~8.0，最佳晶化温度 170~240℃。但所得产物经过焙烧脱胺后，晶体结构发生变化。

烃油形状选择异构（择形异构）的技术已被人们熟知。一般来说，该技术应用于处理蜡油以达到降低正构烷烃含量的目的。烃油中的正构烷烃，特别是长链正构烷烃，为了改进油品的性能必须尽量去掉。例如，对于汽油馏分，通过择形裂化除去直链烷烃或通过异构化反应将直链烷烃转化为支链烷烃可以提高其辛烷值；对于柴油或润滑油则可以通过除去直链烷烃降低其凝点或倾点，以改善其低温性能。但上述反应过程的另一关键问题是目的产物的收率，由于裂化反应使反应物料转变成小分子的低碳烃会降低目的产品的收率。因此应尽可能增加异构化反应，同时尽可能减少裂化反应。

从热力学的观点，裂化反应需要催化剂具有较强的酸性中心和较高的反应温度，而催化剂中较弱的酸性中心和较低的反应温度对于异构化反应有利。但为了提高反应活性，克服弱酸中心催化剂活性低和反应温度降低而造成反应效率降低的缺点，需要载入具有加氢和脱氢性能的金属活性组分，制备成双功能的催化剂。

关于利用磷酸硅铝分子筛作为酸性活性组元的异构化催化剂，U. S. Pat. 4, 710, 485 和 U. S. Pat. 5, 087, 347 中已有描述。

U. S. Pat. 4, 710, 485 公开的利用磷酸硅铝分子筛作为异构化催化剂的技术，其磷酸硅铝分子筛选自中孔分子筛 SAPO-11 或 SAPO-41。SAPO-11 和 SAPO-41 分子筛是根据 U. S. Pat. 4, 440, 871 中所公开的合成方法合成的。它们的性质也与 U. S. Pat. 4, 440, 871 中所公开的性质

一样。特别是 SAPO-11 分子筛，该分子筛在经过高温焙烧后，其 XRD 衍射谱图特征峰与 U. S. Pat. 4, 440, 871 中所公开的分子筛在经过高温焙烧后 XRD 衍射谱图发生一定变化的特征峰相同。即 U. S. Pat. 4, 710, 485 公开的利用磷酸硅铝分子筛作为异构化催化剂的技术所用的 SAPO-11 分子筛的特点在于该分子筛经过高温焙烧后结构发生部分或全部变化。

U. S. Pat. NO. 5, 087, 347 公开的利用磷酸硅铝分子筛作为异构化催化剂的技术，其磷酸硅铝分子筛选自中孔分子筛 SM-3。分子筛 SM-3 与 U. S. Pat. NO. 4, 440, 871 中所公开的 SAPO-11 分子筛具有相同的 XRD 衍射谱图，但是 SM-3 分子筛的表面组成与 SAPO-11 分子筛不同，具体说就是表面富硅。用 SM-3 分子筛作为酸性组元的异构化催化剂用于正辛烷转化反应时，其反应活性提高。而当 SM-3 分子筛经过高温焙烧后，其 XRD 衍射谱图具有表 2 中各特征峰的特征，即其结构发生完全变化。

现有技术中所报道的 SAPO-11 分子筛其焙烧脱除模板剂后的晶体结构都发生变化，因此人们认为 SAPO-11 分子筛在焙烧脱除模板剂后的晶体结构就是应该发生变化，但本发明人发现，通过控制一定的合成条件，SAPO-11 分子筛的晶体结构可以稳定，即在焙烧脱除模板剂后其晶体结构基本不发生变化，而这种具有稳定晶体结构的 SAPO-11 分子筛在用作烷烃临氢异构化催化剂的酸性组元时可使其异构化选择性和异构化产物收率明显提高。

发明目的

据此，本发明的一个目的是提供一种具有 AEL 结构的磷酸硅铝分子筛 (SAPO-11)，该分子筛在焙烧脱除模板剂后与焙烧脱除模板剂前相比其 XRD 谱图数据基本不变，具有优良的结构稳定性。

本发明的另一个目的是提供所述的分子筛的制备方法。

本发明的一个进一步的目的是提供一种含所述的 SAPO-11 分子筛和贵金属的催化剂，该催化剂在用于烃类临氢异构化反应时，其异构化选择性和异构化产物收率明显提高。

发明简述

本发明提供一种 SAPO-11 磷酸硅铝分子筛及其制备方法以及含该分子筛的催化剂。所述的分子筛其焙烧脱除模板剂前的 X 射线衍射数据如表 1 所示，其焙烧脱除模板剂后的摩尔组成用氧化物形式的无水化学式表示时为 $Al_2O_3 \cdot yP_2O_5 \cdot zSiO_2$ ，其中 y 的值为 0.60~1.20，z 的值为 0.05~1.3；其特征在于：其焙烧脱除模板剂后的 X 射线衍射数据如表 3 所示，焙烧脱除模板剂前与焙烧脱除模板剂后的分子筛的晶体结构基本相同。所述的催化剂由 10~85 重量%的所述的 SAPO-11 分子筛，0.05~1.5 重量%的 Pd 或 Pt，以及余量的氧化铝组成。所述的催化剂用于烃类氢异构化反应时，与现有技术中的同类催化剂相比，其异构化选择性和异构化产物收率明显提高。

发明综述

本发明所提供的具有 AEL 结构的磷酸硅铝分子筛 (SAPO-11) 其焙烧脱除模板剂前的 X 射线衍射数据的主要衍射峰如表 1 所示，其焙烧脱除模板剂后的摩尔组成用氧化物形式的无水化学式表示时为 $Al_2O_3 \cdot yP_2O_5 \cdot zSiO_2$ ，其中 y 的值为 0.60~1.20，z 的值为 0.05~1.3；其特征在于：其焙烧脱除模板剂后的 X 射线衍射数据的主要衍射峰如表 3 所示。其中所述的焙烧的条件是现有技术中焙烧脱除该类分子筛中的模板剂的常规条件。

本发明所提供的具有 AEL 结构的磷酸硅铝分子筛其焙烧脱除模板剂前的摩尔组成用氧化物形式的无水化学式表示时为 $xR \cdot Al_2O_3 \cdot yP_2O_5 \cdot zSiO_2$ ；其中 R 为存在于分子筛晶体孔道内的有机模板剂，可以是现有技术中普遍使用的有机模板剂，其中优选的是二正丙胺或二异丙胺或者它们的混合物；x 的值为 0.01~0.35，优选为 0.03~0.25；y 的值为 0.60~1.20，优选为 0.75~1.05；z 的值为 0.05~1.3，优选为 0.1~1.1。

本发明所提供的磷酸硅铝分子筛其焙烧前的 XRD 数据具有与 AEL 结构磷铝分子筛相同的 XRD 峰位置（其主要衍射峰如表 1 所列），表明其为 AEL 晶体结构；从表 3 数据可以看出，虽然其 XRD 峰强度略有不同，但其焙烧后的 XRD 数据具有与焙烧前的分子筛基本相同的 XRD 峰位置，表明本发明提供的分子筛晶体结构很稳定，焙烧前后的分子

筛具有基本相同的晶体结构。

表 3

2θ	d	$100 \times I/I_0$
8.00-8.10	11.04-10.91	s
9.45-9.60	9.35-9.21	s
13.05-13.15	6.78-6.73	m
15.70-15.90	5.64-5.57	m
20.20-20.40	4.39-4.35	m
21.15-21.65	4.20-4.10	vs
22.23-22.39 (双峰)	3.99-3.97	m
22.73-22.90 (双峰)	3.91-3.88	m
23.28-23.31	3.82-3.81	m
*m: 20-70 s: 70-90 vs: 90-100		

本发明所提供的具有 AEL 结构的磷酸硅铝分子筛的合成方法包
 5 括：将铝源、硅源、磷源、以及有机模板剂混合成胶，制成摩尔组成为 $aR: Al_2O_3: bP_2O_5: cSiO_2: dH_2O$ 的反应混合物，然后将该混合物水热晶化，并将晶化产物过滤、洗涤、干燥和焙烧；其特征在于所述的成胶时的温度为 $25 \sim 60^\circ C$ ，优选为 $28 \sim 42^\circ C$ ，更优选为 $30 \sim 40^\circ C$ ；所述的晶化的条件是在 $140 \sim 190^\circ C$ ，优选在 $150 \sim 180^\circ C$ ，更优选在 $160 \sim$
 10 $175^\circ C$ 的温度和自生压力下水热晶化 $4 \sim 60$ 小时，优选 $10 \sim 40$ 小时；其中 a 的值为 $0.2 \sim 2.0$ ，优选为 $0.3 \sim 1.5$ ，更优选为 $0.5 \sim 1.0$ ； b 的值为 $0.6 \sim 1.2$ ，优选为 $0.8 \sim 1.1$ ； c 的值为 $0.1 \sim 1.5$ ，优选为 $0.3 \sim 1.2$ ； d 的值为 $15 \sim 50$ ，优选为 $20 \sim 40$ ，更优选为 $25 \sim 35$ 。

本发明提供的方法中所述的铝源、硅源、磷源以及有机模板剂原
 15 料为现有技术中普遍采用的相应原料。这些原料可以是：所述的铝源包括氢氧化铝、水合氧化铝、异丙醇铝或者磷酸铝，所述的硅源包括固体硅胶或者硅溶胶，所述的磷源包括磷酸或者磷酸铝，所述的有机模板剂包括二正丙胺、二异丙胺或者它们的混合物。

本发明提供的方法中所述的焙烧的条件为现有技术中普遍采用的
 20 条件，该条件优选的是在 $500 \sim 650^\circ C$ 下恒温 $2 \sim 10$ 小时。

本发明所提供的合成方法的关键是将原料成胶时的温度控制在比室温稍高的合适的范围内，同时将晶化的温度控制在较低的范围内；如果成胶时的温度超出本发明的范围，或者晶化温度高于 200℃，则不能得到本发明的结构稳定的 SAPO-11 分子筛。

5 本发明所提供的分子筛可以用于烃类异构化、催化脱蜡、柴油和润滑油临氢降凝等催化剂的组分，尤其是可以在负载贵金属后作为烃类的临氢异构化催化剂使用。为了将分子筛制备成含金属的双功能催化剂，可以将分子筛先焙烧脱除模板剂，再浸渍金属；或者先将分子筛浸渍金属后再焙烧脱除模板剂。选用的贵金属可以是 Pt、Pd 或 Pt
10 和 Pd 的混合物。

本发明所提供的或者本发明方法所得的具有 AEL 结构的磷酸硅铝分子筛具有优良的结构稳定性，与焙烧脱除模板剂前相比，在焙烧脱除模板剂后其 XRD 谱图数据基本不变；将该分子筛负载钯或铂以后用于烃类临氢异构化反应时，与现有技术所得分子筛制得的催化剂相比，其异构化选择性和异构化产物收率明显提高。
15

本发明所提供的烃类临氢异构化催化剂由 10~85 重量%的具有 AEL 结构的磷酸硅铝分子筛 (SAPO-11)，0.05~1.5 重量%的 Pd 或 Pt，以及余量的氧化铝组成；其中所述的 SAPO-11 分子筛其焙烧脱除模板剂后的摩尔组成用氧化物形式的无水化学式表示时为 Al_2O_3 : (0.60~
20 1.20) P_2O_5 : (0.05~1.3) SiO_2 ，其特征在于：其中所述的 SAPO-11 分子筛其焙烧脱除模板剂后的 X 射线衍射数据的主要衍射峰如表 3 所示。其中所述的焙烧的条件是现有技术中焙烧脱除该类分子筛中的模板剂的常规条件。

本发明提供的催化剂优选的组成为 20~80 重量%的所述的
25 SAPO-11 分子筛，0.1~1.2 重量%的 Pd 或 Pt，以及余量的氧化铝。

本发明所提供的催化剂的制备方法按照现有技术中的常规的浸渍方法进行，该方法可以是：将所述的 SAPO-11 分子筛与氧化铝的前身物以及硝酸、去离子水等混捏成型，然后经过干燥、焙烧；再将所得成型物用浸渍法负载 Pd 或 Pt 的化合物或两者的混合物，再经过干燥
30 和焙烧后，即得到本发明的催化剂；其中所述的氧化铝的前身物可以

是现有技术中普遍采用的在焙烧后形成 γ - Al_2O_3 的前身物，本发明对其没有进一步的限制；这些前身物可以是选自无定形氢氧化铝、拟薄水铝石、三水铝石或拜耳石中的一种或几种，其中优选的是拟薄水铝石。本发明催化剂中所述的氧化铝为上述氧化铝前身物经 400~700℃焙烧 1~5 小时后所得的氧化铝。

所述的 SAPO-11 分子筛可以在所述的催化剂挤条成型之前焙烧脱除模板剂，也可以在挤条成型之后焙烧脱除模板剂，但无论在挤条成型之前还是之后焙烧，本发明催化剂中的分子筛都能保持稳定的晶体结构；所述的焙烧脱除模板剂的条件为现有技术中普遍采用的条件，该条件优选的是在 500~650℃下恒温 2~10 小时。

本发明所提供的催化剂可以用于烃类异构化、催化脱蜡、润滑油或柴油的临氢降凝等反应中，特别是可以作为沸点为 350~580℃的润滑油和沸点为 160~400℃的柴油的临氢异构化催化剂使用。为了将分子筛制备成含金属的双功能催化剂，可以将分子筛先焙烧脱除模板剂，再浸渍金属；或者先将分子筛浸渍金属后再焙烧脱除模板剂。

本发明所提供的催化剂由于其中的具有 AEL 结构的磷酸硅铝分子筛具有优良的结构稳定性，与焙烧脱除模板剂前相比，在焙烧脱除模板剂后其 XRD 谱图数据基本不变，使得该催化剂在用于烷烃临氢异构化反应时，与现有技术的相应催化剂相比，其异构化选择性和异构化产物收率明显提高。

下面的实施例将对本发明作进一步的说明。各实施例和对比例中分子筛的组成用 X 射线荧光光谱法测定。

实施例的描述

实施例 1~2

将 145.3 克磷酸(含 85 重量%的 H_3PO_4 ，下同)和 217.6 克去离子水加入到置于 35℃水浴中的成胶釜中混合并搅拌均匀，搅拌 30 分钟后向其中加入 99.2 克水合氧化铝(即拟薄水铝石，含 72 重量%的 Al_2O_3 ，中国巴陵石化公司催化剂厂商业产品，下同)搅拌混合 2 小时。然后，将 14.17 克二正丙胺(化学纯试剂，下同)与 21.25 克二异丙胺(化学纯试剂，下同)混合均匀后加入到上述成胶釜中，继续搅拌

混合 2 小时。最后，加入 64.62 克硅溶胶(含 26 重量%的 SiO_2 ，北京长虹化工厂商业产品，下同)充分搅拌 2 小时，制成反应混合物。将部分反应混合物装封入不锈钢晶化釜，在 160°C 和自生压力下晶化 24 小时。然后将晶化产物过滤、洗涤，并在 $100\sim 110^\circ\text{C}$ 烘干，即得分子筛原粉产品。取部分该晶化产品作 X-射线粉末衍射测定(所用仪器为 Bruker D5005，德国)，其结果符合表 1 数据，这说明以本发明方法合成的分子筛为 AEL 结构分子筛。

取部分上述的分子筛原粉，在焙烧炉中升温至 550°C 并恒温 3 小时，然后在空气中自然冷却至室温。焙烧后的样品经过 X-射线粉末衍射测定，其结果数据如表 4 所示，说明焙烧后的分子筛晶胞结构基本保持不变。焙烧后所得分子筛的摩尔组成为： Al_2O_3 : $0.85\text{P}_2\text{O}_5$: 0.55SiO_2 。

将上面得到的所述的分子筛原粉与水合氧化铝(同上)按照分子筛：氧化铝 = 70：30 的干基重量比混合后挤条成型为 1.50mm 的圆柱体。经过 120°C 烘干 6 小时，再在焙烧炉中升温至 550°C 并恒温焙烧 6 小时。以 $\text{Pd}[\text{NH}_3]_4\text{Cl}_2$ 溶液为浸渍液，将焙烧后的所述的圆柱体按 Pd 含量 0.6 重量%的浸渍量进行饱和浸渍。所得产物在 120°C 烘干 6 小时，再在流动空气下进行焙烧，条件为在 600°C 下恒温焙烧 3 小时。最后将所得催化剂破碎成 20~40 目的颗粒，以做反应评价用。所得催化剂记为 A。

再按上述方法制备一种催化剂，所不同的是用氯铂酸溶液代替 $\text{Pd}[\text{NH}_3]_4\text{Cl}_2$ 溶液作为浸渍液，制得 Pt 含量为 0.50 重量%的催化剂，所得催化剂记为 B。

表 4

2θ	d	$100 \times I/I_0$
8.08	10.93	78.3
9.50	9.30	76.4
13.09	6.76	38.2
13.79	6.42	14.3
15.76	5.62	61.1
20.29	4.372	39.0
21.22	4.183	100.0
22.24 (双峰)	3.994	54.3
22.89 (双峰)	3.881	46.0
23.31	3.813	55.7
24.48	3.364	13.6
24.99	3.560	13.8
26.46	3.366	24.0
28.90	3.087	19.8
29.56	3.020	12.8

实施例 3

将 46.1 克磷酸和 75.7 克去离子水加入到置于 30℃ 水浴中的成胶
 5 釜中混合并搅拌均匀，搅拌 30 分钟后加入 28.3 克水合氧化铝，搅拌
 混合 2 小时。然后，将 14.17 克二正丙胺加入到成胶釜中，待二正丙
 胺加完时立即加入 13.85 克硅溶胶，充分搅拌 2 小时制成反应混合物。
 将制成的反应混合物装封入不锈钢晶化釜，在 175℃ 和自生压力下晶
 化 24 小时。然后将晶化产物过滤、洗涤，并在 100~110℃ 烘干，即得
 10 分子筛原粉产品。取部分该原粉产品作 X-射线粉末衍射测定，其结果
 符合表 1 数据，说明以本方法合成的分子筛为 AEL 结构分子筛。

取部分上述的分子筛原粉，在焙烧炉中升温至 550℃ 并恒温 3 小时，
 然后在空气中自然冷却至室温。焙烧后的样品经过 X-射线粉末衍射测
 定，其结果符合表 3 数据。这说明焙烧后的分子筛晶胞结构基本保持

不变。焙烧后所得分子筛的摩尔组成为： Al_2O_3 : $0.92\text{P}_2\text{O}_5$: 0.40SiO_2 。

按照实施例 1 的相同方法将本实施例 3 所得到的所述的分子筛原粉制备成催化剂，所不同的是催化剂的 Pd 含量为 0.50 重量%。所得催化剂记为 C。

5

实施例 4~5

将 46.1 克磷酸和 58.6 克去离子水加入到置于 30℃ 水浴中的成胶釜中混合并搅拌均匀，搅拌 30 分钟后加入 28.3 克水合氧化铝搅拌混合 2 小时。然后，将 14.17 克二正丙胺加入到成胶釜中，待二正丙胺加完时立即加入 36.92 克硅溶胶，充分搅拌 2 小时，制成反应混合物。将制成的反应混合物装封入不锈钢晶化釜，在 175℃ 和自生压力下晶化 24 小时。然后将晶化产物过滤、洗涤，并在 100~110℃ 环境中烘干，即得分子筛原粉产品。取部分该原粉产品作 X-射线粉末衍射测定，其结果符合表 1 数据，这说明以本方法合成的分子筛为 AEL 结构分子筛。

15 取部分上述的分子筛原粉，在焙烧炉中升温至 550℃ 并恒温 3 小时，然后在空气中自然冷却至室温。焙烧后的样品经过 X-射线粉末衍射测定，其结果符合表 3 数据。这说明焙烧后的分子筛晶胞结构基本保持不变。焙烧后所得分子筛的摩尔组成为： Al_2O_3 : $0.90\text{P}_2\text{O}_5$: 1.02SiO_2 。

20 按照实施例 1 的相同方法将本实施例 4 所得到的所述的分子筛原粉制备成催化剂，所不同的是催化剂的 Pd 含量为 0.30 重量%。所得催化剂记为 D。

再按照实施例 1 的相同方法将本实施例 4 所得到的所述的分子筛原粉制备成催化剂，所不同的是催化剂的 Pd 含量为 1.00 重量%。所得催化剂记为 E。

25

实施例 6

将 46.1 克磷酸和 83.6 克去离子水加入到置于 30℃ 水浴中的成胶釜中混合并搅拌均匀，搅拌 30 分钟后加入 81.7 克异丙醇铝(分析纯试剂，北京东环联合化工厂商业产品)，搅拌混合 2 小时。然后，将 14.17 克二正丙胺加入到成胶釜中，待二正丙胺加完时立即加入 13.85 克硅

30

溶胶充分搅拌 2 小时，制成反应混合物。将制成的反应混合物装封入不锈钢晶化釜，在 175℃和自生压力下晶化 24 小时。然后将晶化产物过滤、洗涤，并在 100~110℃烘干，即得分子筛原粉产品。取部分该原粉产品作 X-射线粉末衍射测定，其结果符合表 1 数据，这说明以本方法合成的分子筛为 AEL 结构分子筛。

取部分上述的分子筛原粉，在焙烧炉中升温至 550℃并恒温 3 小时，然后在空气中自然冷却至室温。焙烧后的样品经过 X-射线粉末衍射测定，其结果符合表 3 数据。这说明焙烧后的分子筛晶胞结构基本保持不变。焙烧后所得分子筛的摩尔组成为： Al_2O_3 : 0.90 P_2O_5 : 0.43 SiO_2 。

10 按照实施例 1 的相同方法将本实施例 6 所得到的所述的分子筛原粉制备成催化剂，所不同的是分子筛：氧化铝的干基重量比 = 30: 70，催化剂的 Pd 含量为 0.50 重量%。所得催化剂记为 F。

实施例 7

15 将 41.5 克磷酸和 55.4 克去离子水加入到置于 38℃水浴中的成胶釜中混合并搅拌均匀，搅拌 30 分钟后加入 28.3 克水合氧化铝搅拌混合 2 小时。然后将 6.07 克二正丙胺与 4.05 克二异丙胺混合均匀后加入到成胶釜中，待有机胺加完时立即加入 27.69 克硅溶胶充分搅拌 2 小时，制成反应混合物。将制成的反应混合物装封入不锈钢晶化釜，
20 在 160℃和自生压力下晶化 24 小时。然后将晶化产物过滤、洗涤，并在 100~110℃烘干，即得分子筛原粉产品。取部分该原粉产品作 X-射线粉末衍射测定，其结果符合表 1 数据。这说明以本方法合成的分子筛为 AEL 结构分子筛。

取部分上述的分子筛原粉，在焙烧炉中升温至 550℃并恒温 3 小时，
25 然后在空气中自然冷却至室温。焙烧后的样品经过 X-射线粉末衍射测定，其结果符合表 3 数据。这说明焙烧后的分子筛晶胞结构基本保持不变。焙烧后所得分子筛的摩尔组成为： Al_2O_3 : 0.91 P_2O_5 : 0.73 SiO_2 。

按照实施例 1 的相同方法将本实施例 7 所得到的所述的分子筛原粉制备成催化剂，所不同的是分子筛：氧化铝的干基重量比 = 50: 50，
30 催化剂的 Pd 含量为 1.00 重量%。所得催化剂记为 G。

对比例 1

本对比例说明按照现有技术方法制备 SAPO-11 分子筛和催化剂的效果。

5 按照 U. S. Pat. NO. 4, 440, 871 中的实例 18 所描述的相同方法和步骤合成出对比分子筛样品(成胶温度为 20℃室温)。该对比样品焙烧前的原粉和焙烧后的样品经过 X-射线粉末衍射测定, 其结果数据分别同表 1 和表 2 一致, 说明焙烧后分子筛的结构发生了明显变化。焙烧后所得分子筛的摩尔组成为: Al_2O_3 : $0.88\text{P}_2\text{O}_5$: 0.36SiO_2 。

10 按照实施例 1 的相同方法将本对比样品焙烧前的原粉制备成催化剂, 所得催化剂记为对比剂 - 1。

对比例 2

本对比例说明按照现有技术方法合成分子筛的效果。

15 将 92.2 克磷酸和 144.6 克去离子水加入到置于 20℃水浴中的成胶釜中混合并搅拌均匀, 搅拌 30 分钟后加入 56.7 克水合氧化铝, 搅拌混合 2 小时。然后加入 36.92 克硅溶胶充分搅拌 2 小时。最后, 将 14.17 克二正丙胺与 14.17 克二异丙胺混合均匀后加入到成胶釜中, 继续搅拌混合 2 小时, 制成反应混合物。将部分该反应混合物装封入
20 不锈钢晶化釜, 在 200℃和自生压力下晶化 24 小时。然后将晶化产物过滤、洗涤, 并在 100~110℃烘干, 即得对比分子筛原粉产品。取部分该原粉产品作 X-射线粉末衍射测定, 其结果符合表 1 数据, 这说明以本方法合成的分子筛为 AEL 结构分子筛。

取部分上述的分子筛原粉, 在焙烧炉中升温至 550℃并恒温 3 小时,
25 然后在空气中自然冷却至室温。焙烧后的样品经过 X-射线粉末衍射测定, 证明该样品是空间群为 $\text{Ima}2$ 的分子筛和空间群为 $\text{Pna}2_1$ 的分子筛的混合物, 而不是纯的空间群为 $\text{Ima}2$ 的分子筛样品。焙烧后所得分子筛的摩尔组成为: Al_2O_3 : $0.83\text{P}_2\text{O}_5$: 0.50SiO_2 。

按照实施例 1 的相同方法将本对比样品焙烧前的原粉制备成催化
30 剂, 所得催化剂记为对比剂 - 2。

实施例 8

本实施例说明本发明催化剂和对比催化剂用于烷烃临氢异构化反应的效果。

- 5 反应评价在脉冲微反装置上进行。其试验参数为：催化剂装量为 0.10 克，催化剂颗粒度为 20~40 目；反应物为正辛烷 (C_8^0)，反应物脉冲量为 0.5 微升；载气为氢气，载气流量为 30 毫升/分钟。反应产物由在线气相色谱仪进行分析。催化剂先经过氢气还原后再进行反应评价。还原条件为：以 5℃/分钟的速率程序升温至 500℃，恒温 2
- 10 小时。反应温度为 360℃。

反应产物以 C_8^0 的异构化产物 ($i-C_8^0$) 为目标产物。其反应评价结果如表 5 所示。

表 5

催化剂 编号	分子筛 含量/%	金属及 负载量	反应温度：360℃		
			转化率%	iC_8 选择性%	iC_8 收率%
A	70	0.60% Pd	50.50	91.09	46.00
B	70	0.50% Pt	52.95	78.87	41.76
C	70	0.50% Pd	55.55	85.02	47.23
D	70	0.30% Pd	53.65	81.60	43.78
E	70	1.00% Pd	55.59	78.70	43.75
F	30	0.50% Pd	36.80	89.36	32.88
G	50	1.00% Pd	54.10	84.70	45.82
对比剂 - 1	70	0.60% Pd	50.45	62.08	31.32
对比剂 - 2	70	0.60% Pd	53.44	72.09	38.52

- 15 从评价结果表 5 明显可以看出，与现有技术的焙烧前后晶体结构发生变化的分子筛相比，以本发明的分子筛作为酸性活性组分的双功能催化剂具有明显高的异构化产物选择性和异构化产物收率。

实施例 9

本实施例说明本发明催化剂用于润滑油临氢异构反应的效果。

反应评价在固定床加压微反装置上进行。催化剂 C 的装量为 2.0 毫升，催化剂颗粒度为 20~40 目。所用原料油的沸程为 350~545℃，
5 倾点为 30℃，粘度指数为 125 的加氢裂化尾油。所用的反应条件为：反应温度 360℃，反应压力 5.0MPa，液体体积空速 1.5 小时⁻¹，氢气流速 180 毫升/分钟。催化剂先经过氢气还原后再进行反应评价。还原条件为：以 5℃/分钟的速率程序升温至 500℃，恒温 2 小时。然后降至反应温度进行反应评价。反应产物经冷却收集后，经过分馏切割，
10 由得到的润滑油馏分计算产品收率，并测定油品的倾点 (GB/T 3535) 和粘度指数 (GB/T 2541)。评价所得结果为润滑油馏分的收率为 84.2%，倾点为 -16℃，粘度指数 120。

从评价结果明显可以看出，本发明分子筛作为酸性活性组分的双功能催化剂具有明显的临氢异构化性能。

15

实施例 10

本实施例说明本发明催化剂用于柴油临氢降凝反应的效果。

反应评价在固定床加压微反装置上进行。催化剂 C 的装量为 2.0 毫升，催化剂颗粒度为 20~40 目。所用原料油的沸程为 180~350℃，
20 凝点为 10℃。所用的反应条件为：反应温度 360℃，反应压力 4.0MPa，液体体积空速 1.5 小时⁻¹，氢气流速 180 毫升/分钟。催化剂先经过氢气还原后再进行反应评价。还原条件为：以 5℃/分钟的速率程序升温至 500℃，恒温 2 小时。然后降至反应温度进行反应评价。反应产物经冷凝冷却收集后，经过分馏切割，由得到的柴油馏分计算产品收率，
25 并测定油品的凝点 (GB/T 510)。评价所得结果为柴油馏分的收率为 92.82%，凝点为 -18℃。

从评价结果明显可以看出，本发明分子筛作为酸性活性组分的双功能催化剂具有明显的临氢异构化性能。

权 利 要 求

1. 一种 SAPO-11 磷酸硅铝分子筛，其焙烧脱除模板剂后的摩尔组成用氧化物形式的无水化学式表示时为 $Al_2O_3 \cdot yP_2O_5 \cdot zSiO_2$ ，其中 y 5 的值为 0.60~1.20，z 的值为 0.05~1.3；其特征在于：其焙烧脱除模板剂后的 X 射线衍射数据的主要衍射峰如表 3 所示。

表 3

2θ	d	$100 \times I/I_0$
8.00-8.10	11.04-10.91	s
9.45-9.60	9.35-9.21	s
13.05-13.15	6.78-6.73	m
15.70-15.90	5.64-5.57	m
20.20-20.40	4.39-4.35	m
21.15-21.65	4.20-4.10	vs
22.23-22.39 (双峰)	3.99-3.97	m
22.73-22.90 (双峰)	3.91-3.88	m
23.28-23.31	3.82-3.81	m

*m: 20-70 s: 70-90 vs: 90-100

2. 按照权利要求 1 的分子筛，其中 y 的值为 0.75~1.05；z 的 10 值为 0.1~1.1。

3. 按照权利要求 1 的分子筛，其焙烧脱除模板剂前的摩尔组成用氧化物形式的无水化学式表示时为 $xR \cdot Al_2O_3 \cdot yP_2O_5 \cdot zSiO_2$ ；其中 R 为存在于分子筛晶体孔道内的有机模板剂；x 的值为 0.01~0.35，y 和 z 的值如权利要求 1 所定义。

4. 按照权利要求 3 的分子筛，其中所述有机模板剂是二正丙胺 15 或二异丙胺或者它们的混合物。

5. 按照权利要求 3 的分子筛，其中 x 的值为 0.03~0.25。

6. 权利要求 1 所述分子筛的合成方法，包括将铝源、硅源、磷 20 源以及有机模板剂混合成胶，制成摩尔组成为 $aR \cdot Al_2O_3 \cdot bP_2O_5 \cdot cSiO_2 \cdot dH_2O$ 的反应混合物，然后将该混合物水热晶化，

并将晶化产物过滤、洗涤、干燥和焙烧；其特征在于所述成胶时的温度为 25~60℃；所述的晶化的条件是在 140~190℃的温度和自生压力下水热晶化 4~60 小时；其中 a 的值为 0.2~2.0，b 的值为 0.6~1.2，c 的值为 0.1~1.5，d 的值为 15~50。

5 7. 按照权利要求 6 的方法，其中所述的铝源为氢氧化铝、水合氧化铝、异丙醇铝或者磷酸铝，所述的硅源包括固体硅胶或者硅溶胶，所述的磷源为磷酸或者磷酸铝，所述的有机模板剂为二正丙胺、二异丙胺或者它们的混合物。

8. 按照权利要求 7 的方法，其中所述的铝源为水合氧化铝或者
10 异丙醇铝，所述的磷源为磷酸。

9. 按照权利要求 6 的方法，其中所述的焙烧的条件是在 500~650℃下恒温 2~10 小时。

10. 按照权利要求 6 的方法，其中所述的成胶时的温度为 28~42℃。

15 11. 按照权利要求 10 的方法，其中所述的成胶时的温度为 30~40℃。

12. 按照权利要求 6 的方法，其中所述的晶化温度为 150~180℃。

13. 按照权利要求 6 的方法，其中所述的晶化时间为 10~40 小时。

20 14. 按照权利要求 6 的方法，其中 a 的值为 0.3~1.5。

15. 按照权利要求 14 的方法，其中 a 的值为 0.5~1.0。

16. 按照权利要求 6 的方法，其中 b 的值为 0.8~1.1。

17. 按照权利要求 6 的方法，其中 c 的值为 0.3~1.2。

18. 按照权利要求 6 的方法，其中 d 的值为 20~40。

25 19. 按照权利要求 18 的方法，其中 d 的值为 25~35。

20. 一种烃类临氢异构化催化剂，由 10~85 重量%的权利要求 1 的 SAPO-11 分子筛，0.05~1.5 重量%的 Pd 或 Pt，以及余量的氧化铝组成。

21. 按照权利要求 20 的催化剂，该催化剂的组成为 20~80 重量
30 %的所述的 SAPO-11 分子筛，0.1~1.2 重量%的 Pd 或 Pt，以及余量的

氧化铝。

22. 按照权利要求 21 的催化剂，其中所述的 SAPO-11 分子筛的摩尔组成为 $\text{Al}_2\text{O}_3: (0.75 \sim 1.05)\text{P}_2\text{O}_5: (0.1 \sim 1.1)\text{SiO}_2$ 。

23. 按照权利要求 20 的催化剂，其中所述的氧化铝是将氧化铝
5 的前身物经 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ 焙烧 1~5 小时后所得的氧化铝；所述的氧化铝的前身物为选自无定形氢氧化铝、拟薄水铝石、三水铝石或拜耳石中的一种或几种。

24. 按照权利要求 23 的催化剂，其中所述的氧化铝的前身物为拟薄水铝石。

10 25. 按照权利要求 20 的催化剂，其中所述的烃类是沸点为 $350 \sim 580^\circ\text{C}$ 的润滑油。

26. 按照权利要求 20 的催化剂，其中所述的烃类是沸点为 $160 \sim 400^\circ\text{C}$ 的柴油。

15 27. 权利要求 20 的催化剂在润滑油或者柴油的临氢降凝反应中的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN01/00010

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B39/54, B01J29/85, C10G47/18

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

C01B39/54, B01J29/85, 29/84, 29/83, C10G47/18, 47/16, 47/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

CNPAT

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, PAJ, CNPAT

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN88100080A (CHEVRON RES CO) 1988.10.5	1-27
A	US47104 85 (CHEVRON RES CO) 1987.12.1	1-27
A	EP103117 (UNION CARBIDE CORP) 1984.3.21	1-27
A	EP391774 (ELF ANTAR FRANCE) 1990.10.10	1-27
A	US5208005 (CHEVRON RES & TECHNOLOGY CO) 1993.5.4	1-27
A	WO9961559 (EXXON RES & ENG CO) 1999.12.2	1-27

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim (S) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

Date of the actual completion of the international search
07.Mar.2001

Date of mailing of the international search report

22 MAR 2001 (22.03.01)

Name and mailing address of the ISA/CN
6 Xitucheng Rd., Jimen Bridge, Haidian District,
100088 Beijing, China
Facsimile No. 86-10-62019451

Authorized officer

SHA Kaiping

Telephone No. 86-10-62093882

Form PCT/ISA /210 (second sheet) (July 1998)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN01/00010

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family members	Publication date
CN88100080A	1988.10.5	NONE	
US47104 85	1987.12.1	NOEN	
EP103117	1984.3.21	JP59035018	1984.2.25
		N08302712	1984.4.3
		US4440871	1984.4.3
		DK8303398	1984.3.19
		EX8504077	1985.7.1
		CA1202016	1986.3.18
		ES8602094	1986.3.1
		DE3366290G	1986.10.23
		ES8604783	1986.8.1
		US5114563	1992.5.19
EP391774	1990.10.10	FR2645141	1990.10.5
		JP2280840	1990.11.16
		US5096684	1992.3.17
US5208005	1993.5.4	NONE	
WO9961559	1999.12.2	NONE	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN01/00010

A. 主题的分类

C01B39/54, B01J29/85, C10G47/18

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

C01B39/54, B01J29/85, 29/84, 29/83, C10G47/18, 47/16, 47/14

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

中国专利数据库

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

WPI, EPODOC, PAJ, CNPAT

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求编号
A	CN88100080A (切夫尔昂研究公司) 1988.10.5	1-27
A	US47104 85 (CHEVRON RES CO) 1987.12.1	1-27
A	EP103117 (UNION CARBIDE CORP) 1984.3.21	1-27
A	EP391774 (ELF ANTAR FRANCE) 1990.10.10	1-27
A	US5208005 (CHEVRON RES & TECHNOLOGY CO) 1993.5.4	1-27
A	WO9961559 (EXXON RES & ENG CO) 1999.12.2	1-27

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的专用类型:

“A” 明确叙述了被认为不是特别相关的一般现有技术的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先的专利或专利

“L” 可能引起对优先权要求的怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了理解构成发明基础的理论或原理

“X” 特别相关的文件, 仅仅考虑该文件, 权利要求所记载的发明就不能认为是新颖的或不能认为是有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 权利要求记载的发明不具有创造性

“&” 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期

07.3 月 2001

国际检索报告邮寄日期

22. 3月 2001 (22.03.01)

国际检索单位名称和邮寄地址

ISA/CN

中国北京市海淀区西土城路 6 号(100088)

传真号: 86-10-62019451

受权官员

电话号码: 86-10-62093882



国际检索报告

国际申请号

PCT/CN 01/00007

A. 主题的分类

IPC⁷ B22C9/20,9/00,B22D13/00

按照国际专利分类表(IPC)或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类体系和分类号)

IPC⁷ B22C9/20,9/02,9/06,9/00,B22D13/00,13/04,13/06

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

中国发明专利, 中国实用新型专利

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称和, 如果实际可行的, 使用的检索词)

EPODOC, PAJ, WPI, CNPAT

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求编号
X	CN1188697A (秦升益) 29 7 月 1998 (29.7.98) 参见全文	1-18
X	US2811757A (ROBERT T. BANISTER) 5 11 月 1957 (5.11.57) 参见全文	1、3-4、6-10
X	CN1180003A (杜万锁) 29 4 月 1998 (29.4.98) 参见全文	1-6
A	CN1146937A (李耀中) 9 4 月 1997 (9.4.97) 参见全文	1-6
A	CN1009173B (合肥工业大学) 15 8 月 1990 (15.8.90) 参见全文	1-6

☐ 其余文件在 C 栏的续页中列出。

☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的专用类型:

“A” 明确叙述了被认为不是特别相关的一般现有技术的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先的申请或专利

“L” 可能引起对优先权要求的怀疑的文件, 为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布的在后文件, 它与申请不相抵触, 但是引用它是为了解构成发明基础的理论或原理

“X” 特别相关的文件, 仅仅考虑该文件, 权利要求所记载的发明就不能认为是新颖的或不能认为是有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 权利要求记载的发明不具有创造性

“&” 同族专利成员的文件

国际检索实际完成的日期

09, 04 月 2001 (09.04.01)

国际检索报告邮寄日期

21. 6 月 2001 (21. 0 6. 0 1)

国际检索单位名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局专利局
中国 北京市海淀区蓟门桥西土城路 6 号 (100088)

传真号: 86-10-62019451

受权官员

溥孙
印贤

宁杨
印开

魏
屹

电话号码: 86-10-62093745